

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-245013

[ST.10/C]:

[JP2002-245013]

出 願 人

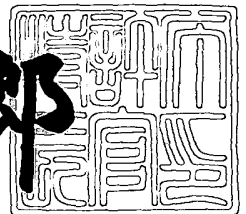
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3034714

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2443025

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 平井 葉子

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材を搬送させながらインクジェット方式で、基材に紫外線硬化型インクを出射し、次いで紫外線発生光源にて基材に紫外線を照射することで画像を形成するインクジェット画像形成方法において、発光管の管面の温度が 60℃以下であることを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【請求項 2】 基材を搬送させながらインクジェット方式で、基材に紫外線硬化型インクを出射し、次いで紫外線を照射してインクを硬化させて画像を形成するインクジェット画像形成方法において、インクジェットヘッドが基材の幅手方向に設けられ、ヘッドの下流側に印字幅より長い紫外線発生光源が固定して設置されているインクジェット記録装置を用いることを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【請求項 3】 基材を搬送させる手段をもつインクジェット画像形成装置を用いて、搬送方向と垂直にヘッドを移動させながら基材に紫外線硬化型インクを射出し、次いで紫外線発生光源にて基材に紫外線を照射することでインクを硬化させるインクジェット画像形成方法において、紫外線発生光源が、ヘッドを移動させるキャリッジに搭載されていることを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【請求項 4】 発光管の管面から基材までの距離が 0.1mm～10cmであることを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 5】 着弾から紫外線照射までの時間が 0.0005～1秒であることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 6】 紫外線発生光源が、蛍光体の蛍光源であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項に記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 7】 紫外線発生光源のピーク波長が異なる 2 種以上の光源を組み合わせて用いることを特徴とする請求項 1～6 の何れか 1 項に記載のインクジェ

ット画像形成方法。

【請求項 8】 紫外線硬化型インクがカチオン重合開始剤及びカチオン重合性モノマーを含むことを特徴とする請求項 1～7 の何れか 1 項に記載のインクジェット画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット画像形成方法（以下、単に画像形成方法ともいう）に関し、特に紫外線発生光線を用いるインクジェット画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

紫外線硬化型インクを用いたインクジェット画像形成方法は、基材を選ばないこと、耐久性に優れること、溶剤の蒸発がなく作業安全性に優れることなどのために注目されつつある。

【0003】

しかし、従来の画像形成方法は、インク射出後、高圧水銀ランプなどを用い硬化を促進させる方法が採られてきたが、光源は光とともに熱も発生するので、熱収縮性のフィルムなど耐熱性が弱い基材に印字する場合、基材が収縮するなどの問題が生じた。このような問題に対応するため基材と光源の距離を離して照射すると、エネルギーの利用効率が悪くなりランニングコストが増大する等のデメリットが生じた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熱収縮性耐性、エネルギーの利用効率に優れたインクジェット画像形成方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0006】

1. 基材を搬送させながらインクジェット方式で、基材に紫外線硬化型インクを出射し、次いで紫外線発生光源にて基材に紫外線を照射することで画像を形成するインクジェット画像形成方法において、発光管の管面の温度が60℃以下であることを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【0007】

2. 基材を搬送させながらインクジェット方式で、基材に紫外線硬化型インクを出射し、次いで紫外線を照射してインクを硬化させて画像を形成するインクジェット画像形成方法において、インクジェットヘッドが基材の幅手方向に設けられ、ヘッドの下流側に印字幅より長い紫外線発生光源が固定して設置されているインクジェット記録装置を用いることを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【0008】

3. 基材を搬送させる手段をもつインクジェット画像形成装置を用いて、搬送方向と垂直にヘッドを移動させながら基材に紫外線硬化型インクを射出し、次いで紫外線発生光源にて基材に紫外線を照射することでインクを硬化させるインクジェット画像形成方法において、紫外線発生光源が、ヘッドを移動させるキャリアッジに搭載されていることを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【0009】

4. 発光管の管面から基材までの距離が0.1mm～10cmであることを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載のインクジェット画像形成方法。

【0010】

5. 着弾から紫外線照射までの時間が0.0005～1秒であることを特徴とする前記1～4の何れか1項に記載のインクジェット画像形成方法。

【0011】

6. 紫外線発生光源が、蛍光体の蛍光源であることを特徴とする前記1～5の何れか1項に記載のインクジェット画像形成方法。

【0012】

7. 紫外線発生光源のピーク波長が異なる2種以上の光源を組み合わせることを特徴とする前記1～6の何れか1項に記載のインクジェット画像形成方法。

法。

【 0 0 1 3 】

8. 紫外線硬化型インクがカチオン重合開始剤及びカチオン重合性モノマーを含むことを特徴とする前記 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載のインクジェット画像形成方法。

【 0 0 1 4 】

以下、本発明を更に、詳細に説明する。

(インクジェットヘッド(以下、単にヘッドともいう))

本発明のインクジェットヘッドは公知のものを使うことができる。

【 0 0 1 5 】

例えば、コンティニアスタイプ、ドットオンデマンドタイプが使用可能である。

【 0 0 1 6 】

ドットオンデマンドタイプのうち、サーマルヘッドでは、吐出のための特開平 9 - 3 2 3 4 2 0 号に記載されているような稼動弁を持つタイプが好ましい。

【 0 0 1 7 】

ピエゾヘッドでは、例えば、EP-A-0 2 7 7 7 0 3、EP-A-0 2 7 8 5 9 0 などに示されるヘッドを使うことができる。ヘッドはインクの温度が管理できるよう温調機能を持つものが好ましい。射出時の粘度は 5 ～ 2 5 m P a ・ s となるよう出射温度を設定し、粘度の変動幅が ± 5 % 以内になるようインク温度を制御することが好ましい。駆動周波数は 5 ～ 5 0 0 k H z で稼動する。

【 0 0 1 8 】

本発明は基材に紫外線で硬化するインクを出射し、ついで紫外線発生光源にて基材に紫外線を照射することで画像を形成するインクジェット画像形成方法において、紫外線発光管(以下、単に発光管ともいう)の管面の温度が室温 ～ 6 0 ℃であることを特徴としている。

【 0 0 1 9 】

また、請求項 2 の発明は、インクジェットヘッドが基材の幅手方向に設けられ、ヘッドの下流側に印字幅より長い紫外線発生光源が固定して設置されているイ

ンクジェット記録装置を用いて画像を形成することを特徴としている。

【0020】

また、請求項3の発明は、搬送方向に垂直にヘッドを移動させながら基材に紫外線硬化型インクを射出し、次いで紫外線発生光源にて基材に紫外線を照射することでインクを硬化させ、紫外線発生光源が、ヘッドを移動させ、画像を形成することを特徴としている。

【0021】

(紫外線光源(以下、単に光源ともいう))

紫外線光源は、冷却極管、熱陰極管等、放電により放出された電子、蛍光体を塗布した管に衝突して、蛍光を生じる方式、LED、LD等発光ダイオードを用いたもの等を用いることができる。

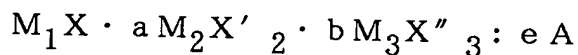
【0022】

また、本発明の紫外線光源として、蛍光体の蛍光源が好ましく用いることができる。

【0023】

蛍光体としては、例えば、下記一般式(I)で表される化合物が好ましい。

一般式(I)



一般式(I)において、 M_1 はLi、Na、K、Rb及びCsの各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属原子であり、 M_2 はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu及びNiの各原子から選ばれる少なくとも1種の二価金属原子であり、 M_3 はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInの各原子から選ばれる少なくとも1種の三価金属原子であり、X、X'、X''はF、Cl、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子であり、AはEu、Tb、In、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgの各原子から選ばれる少なくとも1種以上の金属原子であり、また、a、b、eはそれぞれ $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < e \leq 0.2$ の範囲の数値を表す。

【0024】

本発明の一般式 (I) で表される輝尽性蛍光体は、例えば以下に述べる製造方法により製造される。

【0025】

蛍光体原料としては、

(a) NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr及びCsI から選ばれる少なくとも1種もしくは2種以上の化合物が用いられる。

【0026】

(b) MgF₂、MgCl₂、MgBr₂、MgI₂、CaF₂、CaCl₂、CaBr₂、CaI₂、SrF₂、SrCl₂、SrBr₂、SrI₂、BaF₂、BaCl₂、BaBr₂、BaBr₂·2H₂O、BaI₂、ZnF₂、ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂、CdF₂、CdCl₂、CdBr₂、CdI₂、CuF₂、CuCl₂、CuBr₂、CuI、NiF₂、NiCl₂、NiBr₂及びNiI₂の化合物から選ばれる少なくとも1種又は2種以上の化合物が用いられる。

【0027】

(c) 前記一般式 (I) において、Eu、Tb、In、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMg等の各原子から選ばれる金属原子を有する化合物が用いられる。

【0028】

一般式 (I) で表される化合物において、aは $0 \leq a < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq a < 0.01$ 、bは $0 \leq b < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、eは $0 < e \leq 0.2$ 、好ましくは $0 < e \leq 0.1$ である。

【0029】

上記の数値範囲の混合組成になるように前記 (a) ~ (c) の蛍光体原料を秤量し、乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合する。

【0030】

尚、前記の焼成条件で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出して粉碎し、しかる後、焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ、前記と同じ

焼成条件で再焼成を行えば蛍光体の発光輝度を更に高めることができる、また、焼成物を焼成温度より室温に冷却する際、焼成物を電気炉から取り出して空気中で放冷することによっても所望の蛍光体を得ることができるが、焼成時と同じ、弱還元性雰囲気もしくは中性雰囲気のままで冷却してもよい。また、焼成物を電気炉内で加熱部より冷却部へ移動させて、弱還元性雰囲気、中性雰囲気もしくは弱酸化性雰囲気で急冷することにより、得られた蛍光体の輝度による発光輝度をより一層高めることができる。

【 0 0 3 1 】

本発明の紫外線発生光源はピーク波長が異なる 2 種以上の光源を組み合わせる用いることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

蛍光ランプとしては、例えば、特開平 5 - 3 0 5 2 5 9 号等に記載してあるものを用いることができる。

【 0 0 3 3 】

本発明における好ましい照射方法は、印字幅手方向に光源を設け、着弾後一定のタイミングで紫外線発光光線を照射する方法が好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明の請求項 5 の発明は、着弾から光源照射までの時間を 0. 0 0 0 5 ~ 1 秒にすることを特徴としている。

【 0 0 3 5 】

0. 0 0 0 5 未満であると、ノズルと光源の距離が近すぎ、硬化で生じる昇華物でヘッドが汚染されたり、光の回りこみでノズルが詰まったりするので適さない。1 秒を超えると基材によりドットの形状にばらつきが大きくなるため、安定した画質が得られない。

【 0 0 3 6 】

照射部分に照度の勾配がある照射方法の場合、着弾から照射までの時間は、最高照度の 1 / 1 0 以上の照度が得られた時点を照射開始時として測定する。

【 0 0 3 7 】

また、本発明においては、紫外線発光管の管面から基材までの距離が 0. 1 m

m ～ 1 0 c m であることが好ましい。（請求項 4 の発明）

（基材）

本発明に用いられる基材は特に限定はない。好ましい基材は、いわゆる非吸収性の素材であり、紙等の繊維状のものでインクを吸収したり、フィルム上にインク吸収層として、インクを吸収して膨潤する樹脂を用いたり、フィラーや、樹脂粒子を用いて層内に空隙を設けたりしたインク吸収層を持たないものである。具体的に好ましいものとしては、表面に樹脂をコートした紙や、プラスチックフィルム、プラスチックシート、金属、セラミック、ガラス、等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

（インク）

本発明の紫外線発生光線により硬化するインクは公知の紫外線硬化型組成物を用いることができる。例えば、光ラジカル発生剤とラジカル重合性化合物の混合物、光カチオン開始剤とカチオン重合性化合物の混合物などが用いられる。具体的には、特開平 3 - 2 4 3 6 7 1 号、特開 2 0 0 0 - 3 8 5 3 1、特開平 2 - 3 1 1 5 6 9 号、同 3 - 2 1 6 3 7 9 号、W O 9 9 / 2 9 7 8 7 などに記載されているインクを用いることが出来る。

【 0 0 3 9 】

中でも、紫外線硬化型インク（以下、単にインクともいう）が光カチオン開始剤とカチオン重合性モノマーを含有することが好ましい。

【 0 0 4 0 】

また、具体的には、オキセタン化合物、エポキシ化合物又はビニルエーテル化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含有するインクがより好ましく、更に詳細には下記のような化合物（カチオン重合性モノマー単位）が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

＜オキセタン化合物＞

本発明に好ましく用いられるオキセタン化合物について述べるが、本発明、これらに限られるものではない。該オキセタン化合物は、オキセタン環を有する化合物のことであり、特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 2 6、特開 2 0 0 1 - 3 1 0 9 3 7 等に記載されているような公知のあらゆるオキセタン化合物が使用できる。

【0042】

オキセタン環を5個以上有する化合物を使用すると、組成物の粘度が高くなるため、取扱いが困難になったり、又組成物のガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなってしまう。本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1～4個有する化合物が好ましい。

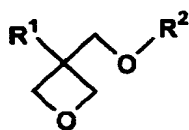
【0043】

1個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(1)で示される化合物等が挙げられる。

【0044】

【化1】

一般式(1)



【0045】

一般式(1)において、 R^1 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリアル基、フリル基又はチエニル基等である。 R_2 は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基或いは3-ブテニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基或いはフェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基或いはブチルカルボニル基等の炭素数2～6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基或いはブトキシカルボニル基等の炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、又はエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモ

イル基或いはペンチルカルバモイル基等の炭素数 2 ～ 6 個の N - アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1 個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

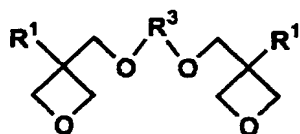
【 0 0 4 6 】

次に、2 個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式 (2) で示される化合物等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

【化 2】

一般式(2)



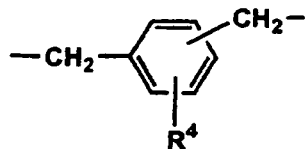
【 0 0 4 8 】

一般式 (2) において、 R^1 は、前記一般式 (1) の R^1 と同様の基である。 R^3 は、例えば、エチレン基、プロピレン基或いはブチレン基等の線状或いは分岐状アルキレン基、ポリ (エチレンオキシ) 基或いはポリ (プロピレンオキシ) 基等の線状或いは分岐状ポリ (アルキレンオキシ) 基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基或いはブテニレン基等の線状或いは分岐状不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、又はカルバモイル基を含むアルキレン基等である。又、 R^3 は、下記一般式 (3) 、 (4) 及び (5) で示される基から選択される多価基でもよい。

【 0 0 4 9 】

【化3】

一般式(3)



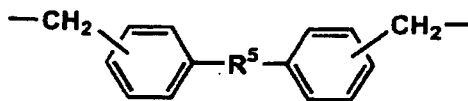
【0050】

一般式(3)において、 R^4 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基
 或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ブ
 ロボキシ基或いはブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子或い
 は臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキ
 ルカルボキシ基、カルボキシ基、又はカルバモイル基である。

【0051】

【化4】

一般式(4)



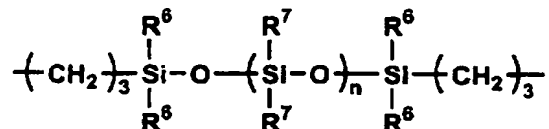
【0052】

一般式(4)において、 R^5 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、 $-NH-$
 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ である。

【0053】

【化 5】

一般式(5)



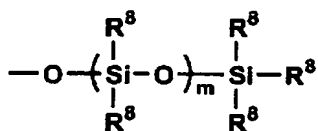
【0054】

一般式(5)において、 R^6 は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。 n は、0～2000の整数である。 R^7 はメチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。 R^7 は、下記式(6)で示される基から選択される基でもある。

【0055】

【化 6】

一般式(6)

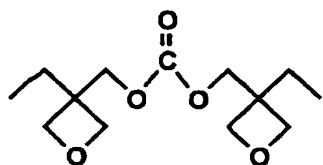


【0056】

一般式(6)において、 R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。 m は、0～100の整数である。2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記で示される化合物等が挙げられる。

【0057】

【化 7】

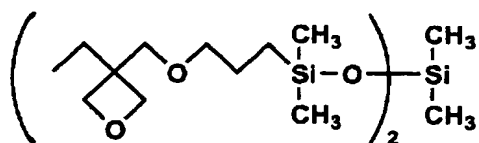


【 0 0 5 8 】

上記で示される化合物は、一般式（2）において、 R^1 がエチル基、 R^3 がカルボニル基である化合物である。

【 0 0 5 9 】

【化 8】



【 0 0 6 0 】

上記で示される化合物は、一般式（2）において、 R^1 がエチル基、 R^3 が一般式（5）で、 R^6 及び R^7 がメチル基、 n が1である化合物である。

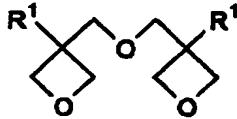
【 0 0 6 1 】

2個のオキセタン環を有する化合物において、上記した化合物以外の好ましい例としては、下記一般式（7）で示される化合物が挙げられる。一般式（7）において、 R^1 は、前記一般式（1）の R^1 と同様の基である。

【 0 0 6 2 】

【化 9】

一般式(7)



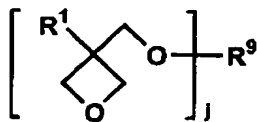
【 0 0 6 3】

3～4個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式（8）で示される化合物等が挙げられる。

【 0 0 6 4】

【化 1 0】

一般式(8)



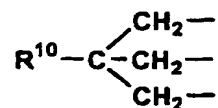
【 0 0 6 5】

一般式（8）において、 R^1 は、前記一般式（1）の R^1 と同様の基である。 R^9 は、例えば下記一般式（9）、（10）で示される炭素数1～12の分岐アルキレン基、下記一般式（11）で示される分岐ポリ（アルキレンオキシ）基又は下記一般式（12）で示される分岐ポリシロキサン基等が挙げられる。 j は、3又は4である。

【 0 0 6 6】

【化 1 1】

一般式(9)



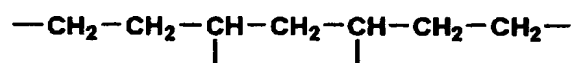
【0067】

一般式(9)において、 R^{10} はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。

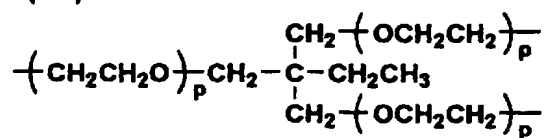
【0068】

【化 1 2】

一般式(10)



一般式(11)



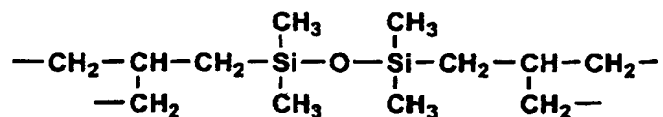
【0069】

一般式(11)において、 p は1～10の整数である。

【0070】

【化 1 3】

一般式(12)

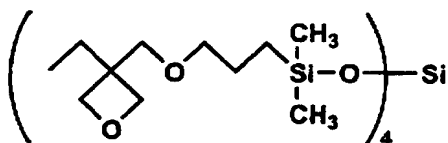


【0 0 7 1】

4 個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記で示される化合物が挙げられる。

【0 0 7 2】

【化 1 4】



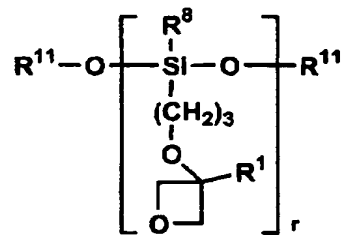
【0 0 7 3】

さらに、上記した以外の 1 ～ 4 個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記一般式 (1 3) で示される化合物がある。

【0 0 7 4】

【化 15】

一般式(13)



【0075】

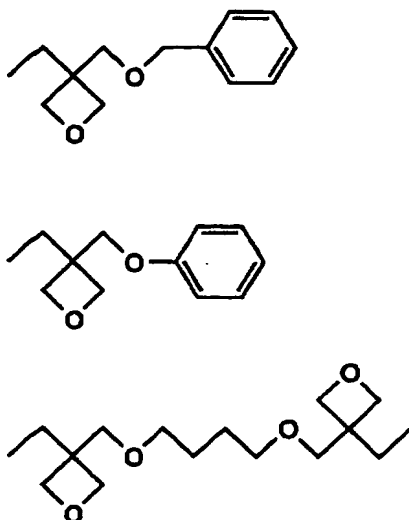
一般式(13)において、R¹は前記一般式(1)のR¹と同様の基であり、R⁸は一般式(6)のR⁸と同様の基である。R¹¹はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、rは1～4である。

【0076】

本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

【0077】

【化 1 6】



【0 0 7 8】

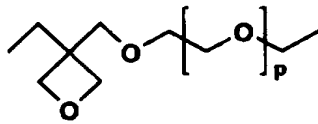
上記オキセタン環を有する化合物の製造方法は特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えばパティソン (D. B. P a t t i s o n, J. Am. Chem. Soc., 3 4 5 5, 7 9 (1 9 5 7)) が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。

【0 0 7 9】

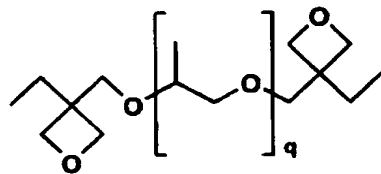
又、これら以外にも、分子量 1 0 0 0 ～ 5 0 0 0 程度の高分子量を有する、1 ～ 4 個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの例として、例えば以下の化合物が挙げられる。

【0 0 8 0】

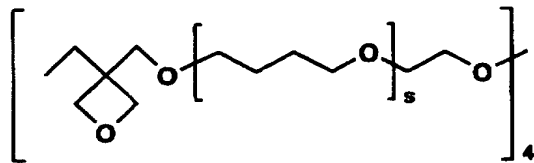
【化 17】



p:20~200



q:15~100



s:20~200

【0081】

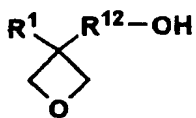
オキセタン化合物の中でも好ましい化合物として、分子中にオキセタン環及び1個の水酸基を有する化合物があり、例えば下記一般式(14)で表される化合物を挙げることができる。

【0082】

一般式(14)

【0083】

【化 18】



【0084】

一般式(14)において、 R^1 は前記一般式(1)の R^1 と同様の基である。 R^{12} は、メチレン、エチレン、プロピレンまたはブチレン等の炭素数1～6個の直鎖又は分岐を有するアルキレン基であり、このアルキレン基はエーテル結合を有する基、例えば、オキシメチレン、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン等のオキシアルキレン基であってもよい。これらの化合物のうち、速硬化性、密着性、表面硬度を考慮すれば、 R^1 としては炭素数1～6個のアルキル基が好ましく、特に炭素数1～3個のアルキル基が好ましい。また、 R^{12} としては、炭素数1～6個のアルキル基、特に炭素数1～3個のアルキル基が好ましい。

【0085】

上記一般式(14)で表される化合物の具体例としては、例えば、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ノルマルブチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ベンジルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシブチル-3-メチルオキセタンなどを挙げることができる。これらの化合物のうち、入手の容易性などの点から、オキセタンモノアルコール化合物として、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタンが好ましい。

【0086】

〈エポキシ化合物〉

本発明に好ましく用いられるエポキシ化合物は、特開2001-55507、特開2001-31892、特開2001-40068、特開2001-310938などに示されている、公知のあらゆるエポキシ化合物が使用できる。

【0087】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0088】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによつて得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

【0089】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0090】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシドおよび

脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの 1 種を単独で使用してもよいが、2 種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 9 1 】

〈ビニルエーテル化合物〉

本発明のインクに好ましく用いられるビニルエーテル化合物としても、公知のあらゆるビニルエーテル化合物を使用でき、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-*O*-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の 1 種を単独で使用してもよいが、2 種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 9 3 】

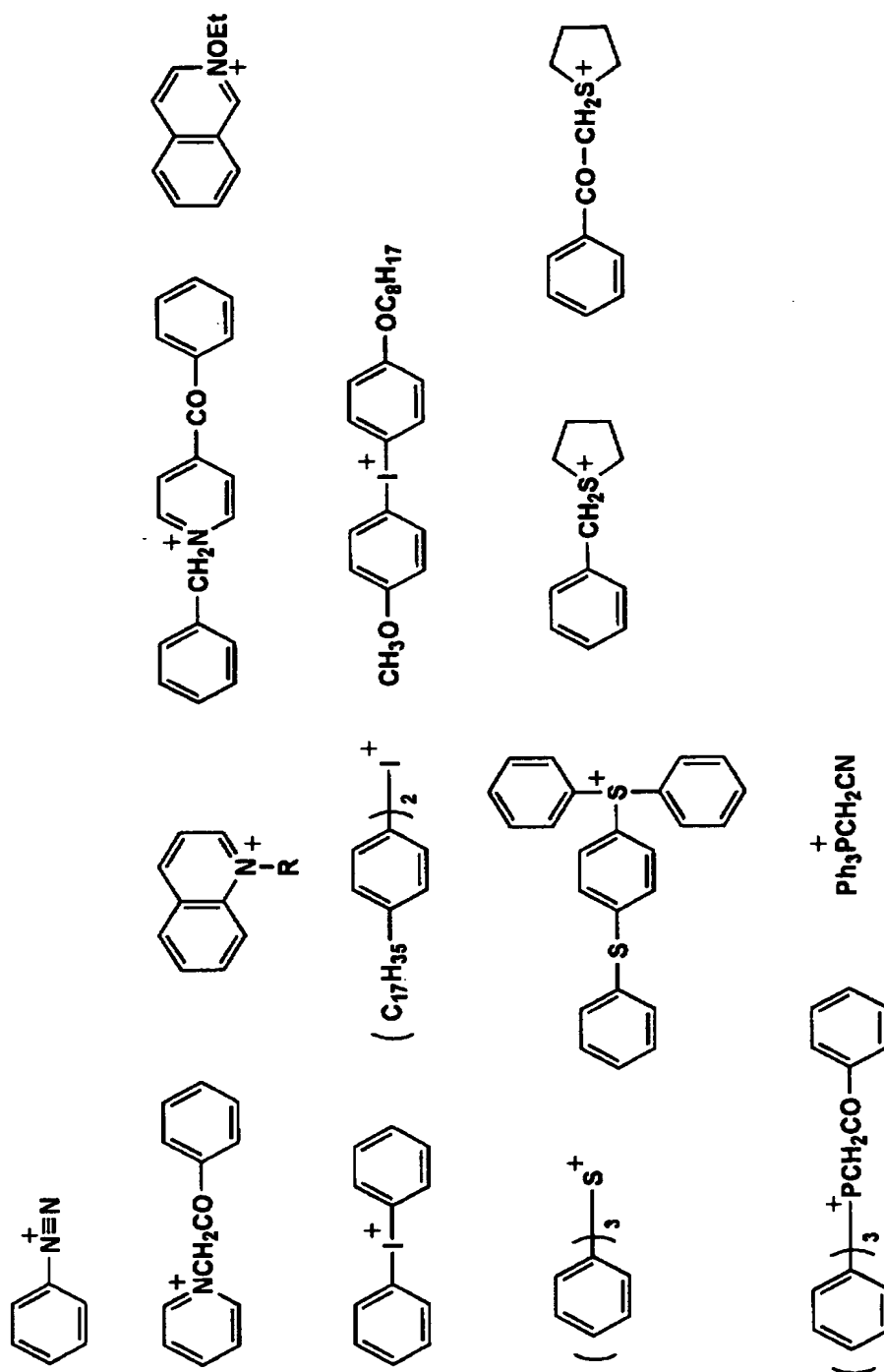
光開始剤としては、公知のあらゆる光酸発生剤を用いることができる。

光酸発生剤としては、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、187～192ページ参照

）。本発明に好適な化合物の例を以下に挙げる。第 1 に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 塩を挙げる事ができる。オニウム化合物の具体的な例を以下に示す。

【 0 0 9 4 】

【化 19】

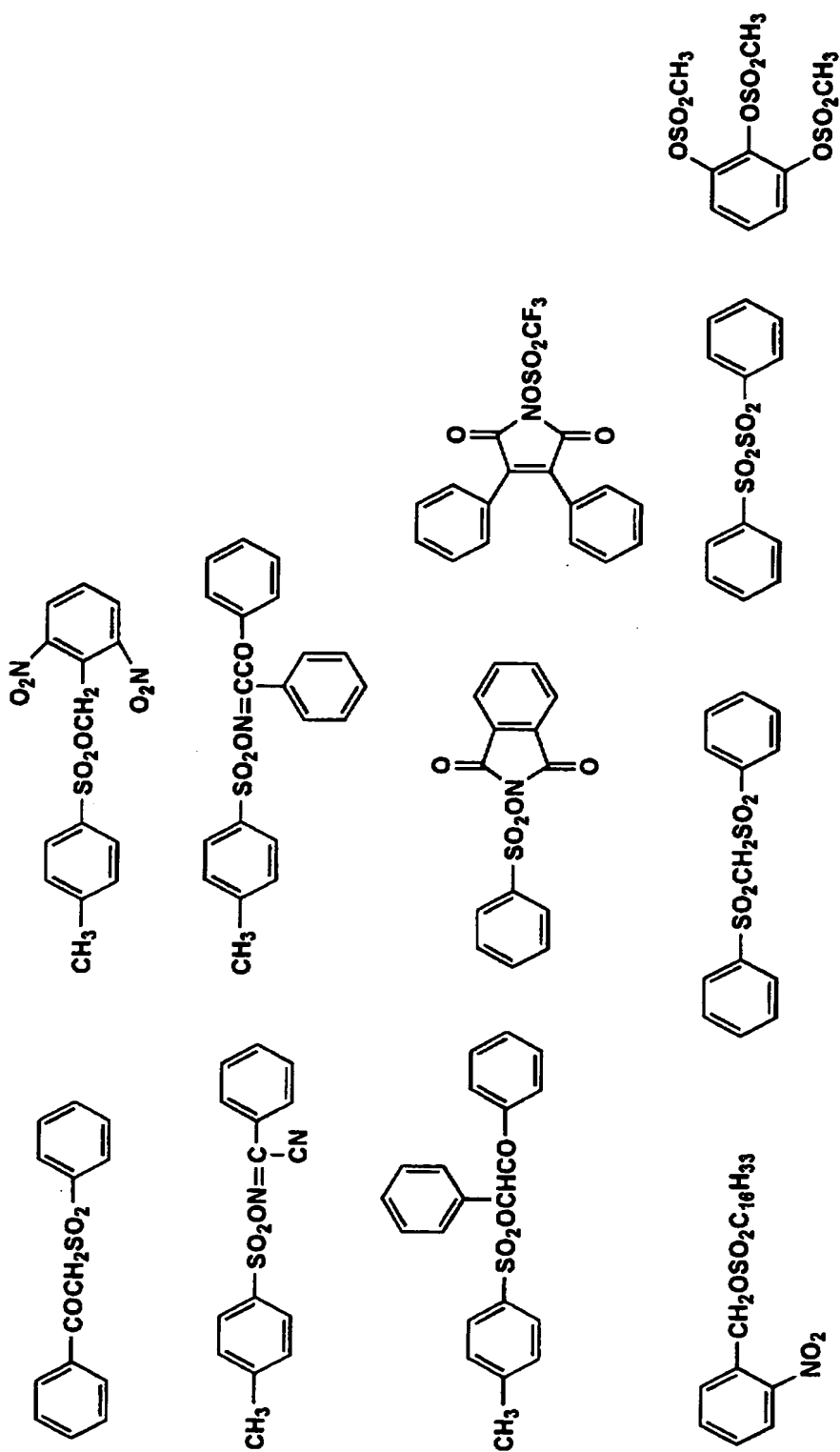


【0095】

第2に、スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができる。具体的な化合物を以下に例示する。

【0096】

【化20】

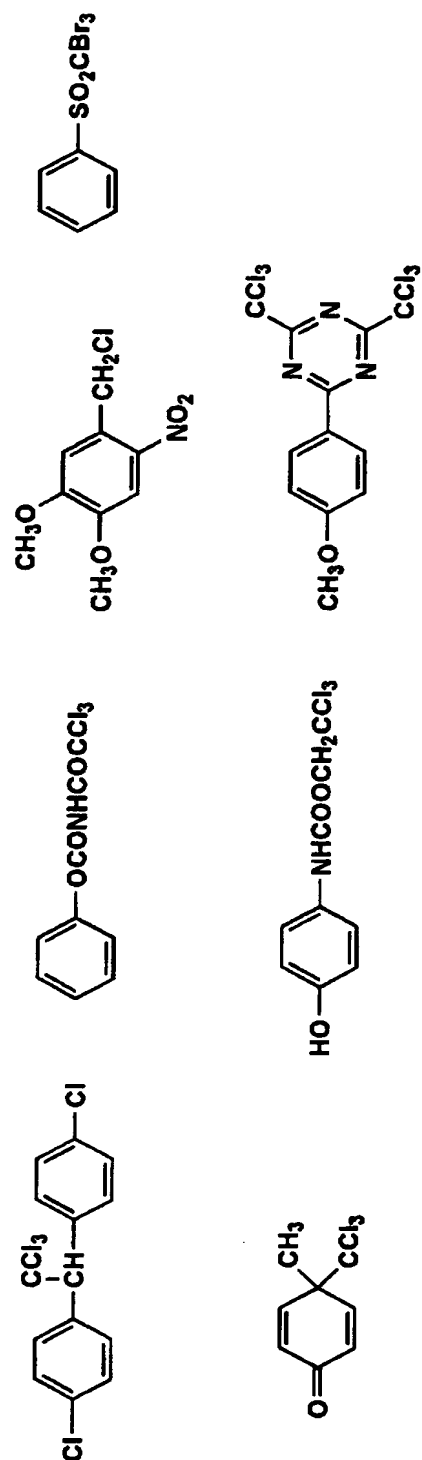


【 0 0 9 7 】

第 3 に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができる。以下に具体的な化合物を例示する。

【 0 0 9 8 】

【化 2 1】

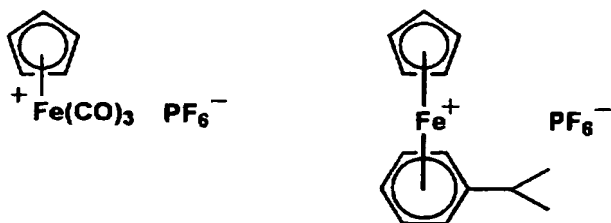


【0 0 9 9】

第4に、鉄アレン錯体を挙げることができる。

【0100】

【化22】



【0101】

本発明のインクは、特開平8-248561号、同9-034106号をはじめとし、既に公知となっている紫外線の照射で発生した酸により新たに酸を発生する酸増殖剤を含有することが好ましい。酸増殖剤を用いることで、さらなる吐出安定性向上、記録材料のカール、しわの低減を可能とする。

【0102】

この他、インク組成物を着色する場合は、色材を添加する。色材としては、重合性化合物の主成分に溶解または分散できる色材が使用出来るが、耐候性の点で顔料が好ましい。

【0103】

顔料としては、

C. I Pigment Yellow- 1, 3, 12, 13, 14, 17, 81, 83, 87, 95, 109, 42、

C. I Pigment Orange-16, 36, 38、

C. I Pigment Red-5, 22, 38, 48:1, 48:2, 48:4, 49:1, 53:1, 57:1, 63:1, 144, 146, 185, 101、

C. I Pigment Violet-19, 23、

C. I Pigment Blue-15:1, 15:3, 15:4, 18, 60, 27, 29、

C. I Pigment Green-7, 36、
C. I Pigment White-6, 18, 21、
C. I Pigment Black-7、

が使用出来るが、本発明はこれに限られる訳ではない。

【0104】

また、本発明において、プラスチックフィルムのような透明基材での色の隠蔽性を上げる為に、白インクを用いることが好ましい。特に軟包装印刷、ラベル印刷においては、白インクは必須であるが、吐出量が多くなるため、前述した、吐出安定性、記録材料のカール・しわの発生の問題が顕著となる。

【0105】

顔料の分散には、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。また、顔料の分散を行う際に分散剤を添加することも可能である。分散剤は高分子分散剤を用いることが好ましい。高分子分散剤としてはAvecia社のSolsperserシリーズが挙げられる。

【0106】

また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料100質量部に対し、1～50質量部添加することが好ましい。分散媒体は溶剤または重合性化合物が行うが、本発明に用いる照射線硬化型インクは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤のVOC (volatile org. comp.) の問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

【0107】

分散は、平均粒径を0.08～0.5 μm とすることが好ましく、最大粒径は0.3～10 μm 、好ましくは0.3～3 μm となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定する。この粒径管理によって、インクジ

エットヘッドのノズル詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することが出来る。

【0108】

色材はインク全体の1～10質量%の添加量が好ましい。

〈その他の成分〉

インク組成物の保存性を高めるために、重合禁止剤を200～20000ppm添加することが出来る。紫外線硬化型のインクは加熱、低粘度化して射出することが好ましいので、熱重合によるヘッド詰まりを防ぐためにも重合禁止剤を入れることが好ましい。重合禁止剤としては、例えば塩基性の化合物を添加することができる。

【0109】

この他に、必要に応じて界面活性剤、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することが出来る。記録媒体との密着性を改善するため、極微量の有機溶剤を添加することも有効である。この場合、耐溶剤性やVOCの問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その量は0.1～5%、好ましくは0.1～3%である。

【0110】

また、ラジカル重合性モノマーと開始剤を組み合わせ、ラジカル・カチオンのハイブリッド型硬化インクとすることも可能である。

【0111】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0112】

インクジェットヘッド／インクジェットプリンタエンジン

図1は、本発明の紫外線硬化型インクを用いるインクジェットプリンタの一例であるインクジェットヘッドの構成断面図である。

【0113】

インク供給系は、不図示の元タンク、供給配管、フィルタ等を経由してインク供給パイプ5から、ピエゾ型のインクジェットヘッド19へインクが供給される。

【0114】

図1中、1は基板、2は圧電素子、3は流路板、3aはインク流路、4はインク供給タンク、4aはインク室、5はインク供給パイプ、6はノズルプレート、6aはノズル、7は駆動用回路プリント板、8はリード線、9は駆動電極、11は保護板、16はヒータ、17はヒータ電源、18は伝熱部材であり、これらを有するインクジェットヘッド19を示す。

【0115】

インクジェットヘッド部分は断熱およびヒータ16による加温を行った。温度センサーは、インク供給タンクおよびインクジェットヘッドのノズル付近にそれぞれ設け、ノズル部分が常に設定温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ となるよう、温度制御を行った。ノズルのピッチは300dpi (dpiは2.54cm当りのドット数を表す)とし、ヘッド1個あたり512ノズルを設けた。表に記載される液滴量と膜厚を得るために、ノズル径を10～30 μm に、射出温度を20～150 $^{\circ}\text{C}$ に、駆動電圧を5～30Vの範囲で調整し、出射した。記録密度は600dpiとした。

【0116】

図2はインクジェットヘッド及び紫外線光線の照射光源を配置したインクジェットプリンターの概略構成図である。

【0117】

20はヘッド、21は光源、22は基材である。

図2(a)はラインプリンタA、図2(b)はキャプスタンBである。

【0118】

〈インクジェット用インクの調製〉

インクセットAの作製

表1に示す組成(各質量部を表す)でイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シア(C)、ブラック(K)のインクセットAを作製した。

【0119】

【表 1】

材料		インクセットA				備考
		K	C	M	Y	
色材		Cl pigment Black 7	Cl pigment Blue 15 : 3	Cl pigment Red 57 : 1	Cl pigment Yellow 13	
	色材量	5.0	2.5	3.0	2.5	
光重合性化合物	0XT-221(東亜合成)	51.0	58.5	58.0	58.5	オキセタン化合物
光重合性化合物	セロキサイド 2021P (ダイセル化学工業)	20.0	20.0	20.0	20.0	エポキシ化合物
光重合性化合物	GT403 (ダイセル化学工業)	15.0	10.0	10.0	10.0	ビニルエーテル化合物
酸増殖剤	アクブレス 11M (日本ケミックス)	3.0	3.0	3.0	3.0	
開始剤	MP1103(みどり化学)	5.0	5.0	5.0	5.0	カチオン重合
開始剤助剤	ジエチルチオオキサントン	1.0	1.0	1.0	1.0	

【 0 1 2 0 】

インクセット B の作製

表 2 に示す組成（各質量部を表す）でイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シア
ン（C）、ブラック（K）のインクセット B を作製した。

【 0 1 2 1 】

【表 2】

材料		インクセット B				備考
		K	C	M	Y	
色材		Cl pigment Black 7	Cl pigment Blue 15 : 3	Cl pigment Red 57 : 1	Cl pigment Yellow 12	
	色材量	3.0	3.0	3.0	2.0	
高分子分散剤	Solsperse(ゼネカ社)	1.0	1.0	1.0	1.0	
光重合性化合物	ステアリルアクリレート	76.0	76.0	76.0	77.0	アクリル化合物
光重合性化合物	テトラエチレングリコール ジアクリレート(2官能)	10.0	10.0	10.0	10.0	アクリル化合物
光重合性化合物	カプロラクタム 変性ジベンタエリスリトール ヘキサアクリレート(6官能)	5.0	5.0	5.0	5.0	アクリル化合物
開始剤	イルガキュア 184(Ciba 社)	5.0	5.0	5.0	5.0	ラジカル重合

【0122】

実施例 1

プリンタは図 2 に示すラインプリンタ A、キャプスタン B を用い、インクはインクセット A 及び B の K を用いた。尚、照射光源は下記に示すものを用いた。

【 0 1 2 3 】

(照射光源)

光源 A : ハイバック社製紫外線蛍光管 : 3 6 5 n m

光源 B : ハイバック社製紫外線蛍光管 : 2 5 4 n m

光源 C : 日本電池社製高圧水銀ランプ 8 0 W / c m

基材 O P S : 三菱樹脂 D X L フィルム 2 1 9 V - 0 1

その他、表 3 に記載の条件で印字したときの、基材収縮及びバンディングを評価した。

【 0 1 2 4 】

評価 ;

〈基材収縮〉

表の条件で画像形成したときの基材収縮の程度を目視評価した。

【 0 1 2 5 】

○ : 基材の変形なし

△ : わずかに変形有り

× : 変形激しい

〈バンディング〉

表 3 記載の条件で、ベタパッチを印字し、そのレベルを確認した。

【 0 1 2 6 】

○ : バンディングが全く見られない

○△ : バンディングが 1 ~ 2 個見られる

△ : 数個バンディングが見られる

× : 強いバンディングが見られる

△からが実用可能レベルである。

【 0 1 2 7 】

【表 3】

プリンタ	インク	光源	管温度	照射距離	照射タイミング	照射エネルギー	基材	評価結果		備考
								収縮	バンディング	
キャブスタン	A(カチオン)	A+B	45℃	1mm	0.05 秒	30mj/cm ²	OPS	○	○	本発明
ラインプリンタ	A(カチオン)	A+B	45℃	1mm	0.05 秒	30mj/cm ²	OPS	○	○	本発明
ラインプリンタ	B(ラジカル)	A+B	45℃	1mm	0.05 秒	70mj/cm ²	OPS	○	○△	本発明
ラインプリンタ	B(ラジカル)	C	120℃	8cm	1.5 秒	70mj/cm ²	OPS	×	×	比較例

【0128】

表3から明らかなように、本発明が比較に比して優れていることが分かる。

【 0 1 2 9 】

【発明の効果】

実施例で実証した如く、バンディング、基材収縮に優れた高品質なインクジェット画像形成方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の紫外線硬化型インクを用いるインクジェットプリンタの一例であるインクジェットヘッドの構成断面図である。

【図 2】

インクジェットヘッド及び紫外線光線の照射光源を配置したインクジェットプリンタの概略構成図を示す。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 圧電素子
- 3 流路板
 - 3 a インク流路
- 4 インク供給タンク
 - 4 a インク室
- 5 インク供給パイプ
- 6 ノズルプレート
 - 6 a ノズル
- 7 駆動用回路プリント板
- 8 リード線
- 9 駆動電極
 - 1 1 保護板
 - 1 6 ヒータ
 - 1 7 ヒータ電源
 - 1 8 伝熱部材
 - 1 9 インクジェットヘッド

2 0 インクジェットヘッド

2 1 光源

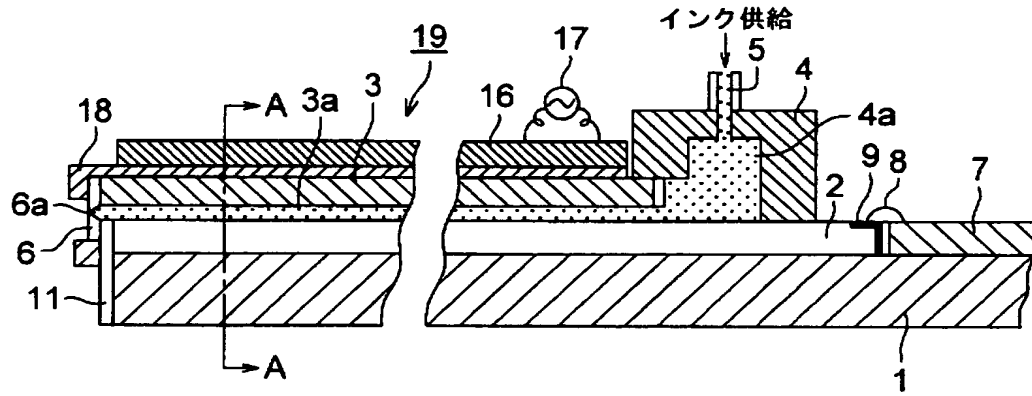
2 2 基材

A ラインプリンタ

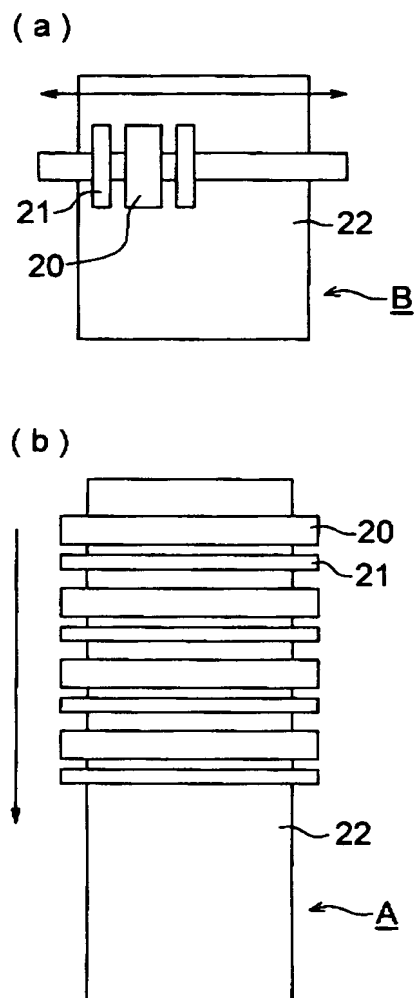
B キャプスタン

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱収縮性耐性、エネルギーの利用効率に優れたインクジェット画像形成方法の提供。

【解決手段】 基材を搬送させながらインクジェット方式で、基材に紫外線硬化型インクを出射し、次いで紫外線発生光源にて基材に紫外線を照射することで画像を形成するインクジェット画像形成方法において、発光管の管面の温度が60℃以下であることを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 4 5 0 1 3
受付番号	5 0 2 0 1 2 5 9 2 3 1
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 8 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月26日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社